UEBER DIE

OXALO-HYDROXAMSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG

DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

IN GÖTTINGEN

VON

HEINRICH LOSSEN.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

HEIDELBERG.
BUCHDRUCKEREI VON ED. TENNER.
1867.

OXALO-HYDROXAMSÄURE.

MEINEN THEUERN ELTERN

AUS DANKBARKEIT.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544702_0095

Einleitung.

Unter Amiden verstehen wir im Allgemeinen diejenigen stickstoffhaltigen Substanzen, die durch Vereinigung einer Säure mit Ammoniak unter Austritt von Wasser entstehen. Der Erste, welcher ein Amid herstellte, war Bauhof [1]) im Jahre 1817; er erhielt es beim Mischen von Oxaläther mit wässerigem Ammoniak, hielt dasselbe aber für eine Verbindung des Oxaläthers mit Weingeist.

Dumas [2]) unterwarf im Jahre 1830 das neutrale oxalsaure Ammoniak der trocknen Destillation und erhielt neben Kohlenoxyd, Kohlensäure, Ammoniak, Wasser und kohlensaures Ammoniak, ein flockiges Sublimat, das nach der Analyse sich durch einen Mindergehalt von Wasser von dem angewandten Salze unterschied.

$$C^2H^5N^2O^4 \text{ [3])}$$
$$- \quad H^4 \quad O^2$$
$$= C^2H^4N^2O^2$$

Dumas gab diesem Körper, der sich nach seinen Eigenschaften weder als Säure, noch als Basis erwies, den aus Oxalsäure und Amid zusammengezogenen Namen Oxamid.

Eine ergiebigere Gewinnungsweise des Oxamids ergab sich durch die oben angeführte Bauhof'sche

1) Schweiggers Journal für Chemie und Physik. 19. 313.

2) Poggendorfs Annalen. 19. 474.

3) C = 12. O = 16.

Methode. Liebig [1]) fand nämlich im Jahre 1834, dass der beim Vermischen von Oxaläther mit Ammoniak entstehende Körper nicht die ihm von Bauhof zugeschriebene Zusammensetzung besitzt, sondern vollständig identisch ist mit Dumas' Oxamid.

Im Jahre 1841 unterwarf Wöhler [2]) das mellithsaure Ammoniak einer Erhitzung von 150 bis 160°, es bildeten sich neben Ammoniak und Wasser zwei Körper, von denen der unlösliche eine Amidverbindung war, die Wöhler mit dem Namen Paramid bezeichnete. Dadurch bewies Wöhler, dass auch die Ammoniaksalze anderer Säuren durch Erhitzen dem Oxamid ähnliche stickstoffhaltige Substanzen bilden können. Neben diesem Produkt erhielt jedoch Wöhler einen löslichen stickstoffhaltigen Körper, der sich als eine Säure erwies, dem Wöhler den Namen Euchronsäure beilegte; es war dies das erste Beispiel einer stickstoffhaltigen organischen Säure aus dem Ammoniaksalze einer stickstofffreien.

Balard [3]) stellte im Jahre 1842 eine zweite stickstoffhaltige Säure dar, indem er saures oxalsaures Ammoniak der trocknen Destillation unterwarf. Balard gab ihr den Namen Oxaminsäure. Aus ihrer Zusammensetzung ergab sich, dass sie aus dem angewandten Salze durch Austritt von Wasser entstanden war, ihre Bildungsweise war daher der des Oxamids ganz analog.

Im Jahre 1832 erhielten Wöhler und Liebig [4]) bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorbenzoyl, Benzamid.

---

1) Annalen der Chemie und Pharmacie. 9, 11 u. 129.
2) „ „ „ „ „ 37, 268.
3) „ „ „ „ „ 42, 196.
4) „ „ „ „ „ 60, 326.

Laurent [1]) erkannte zuerst die bereits von Malaguti (Annal. d. Chemie u. Pharm. 64, 162) beobachteten Krystalle, welche bei Einwirkung von Ammoniak auf wasserfreie Camphersäure entstehen, als camphoraminsaures Ammoniak.

Die Bildung von Amiden bei der Einwirknng von Ammoniak auf die Anhydride der einbasischen Säure wies zuerst Gerhardt [2]) nach.

Die im Vorhergehenden angeführten Thatsachen repräsentiren uns die verschiedenen Bildungsweisen der Amide und Aminsäuren, d. h. derjenigen Körper, die entstehen oder als entstanden gedacht werden können durch die Vereinigung von Ammoniak mit Säuren, unter Austritt von Wasser. Solche Körper entstehen also:

1) durch Erhitzen der neutralen oder sauren Ammoniaksalze;

2) durch Einwirkung von Ammoniak auf den zusammengesetzten Aether;

3) durch Einwirkung von Ammoniak auf die Chlorüre und

4) durch Einwirkung von Ammoniak auf die Anhydride der Säuren.

Nachdem organische Basen bekannt wurden, welche von dem Ammoniak sich in der Weise ableiten, dass eine oder mehrere Wasserstoffatome desselben durch aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radikale vertreten sind, fand man bald, dass auch diese Körper mit den Säuren oder Derivaten derselben amidartige Verbindungen bilden können, Verbindungen, die zu den Amiden und Aminsäuren in dem nämlichen

1) Annalen der Chemie und Pharmacie. 60, 326.
2) „ „ „ „ „ 87, 162.

Verhältniss stehen, wie die Ammoniakbasen zum Ammoniak, die also zu betrachten sind als amidartige Körper, in welchen der ursprünglich dem Ammoniak angehörige Wasserstoff noch ganz oder theilweise durch kohlenwasserstoffhaltige Radikale ersetzt ist, so z. B. das

Phenylacetamid, Diäthyloxamid.

Namentlich wurden solche Säurederivate in grosser Anzahl aus dem Anilin gewonnen. (Sogenannte Anilyde.)

Neuerdings hatt W. Lossen [1]) eine Base von der Formel NH^3O erhalten, welche sich betrachten lässt als ein Ammoniak, in welchem Wasserstoff durch das kohlenstofffreie Radikal HO ersetzt ist. Dieser Körper verbindet sich mit Säuren, wie das Ammoniak oder die substituirten Ammoniake direkt zu Salzen, z. B.

Salzsaures Hydroxylamin, NH^3OHCl.

Es war die Frage, ob dieser Körper auch insofern dem Ammoniak und andern Ammoniakbasen sich gleich verhalte, dass darin noch Wasserstoffatome ersetzbar seien durch Säureradikale, so dass Verbindungen entständen, die zu dem Hydroxylamin in derselben Beziehung stehen, wie das Oxamid zum Ammoniak oder das Diäthyloxamid zum Aethylamin.

Ich habe die Beantwortung dieser Frage, so weit sie sich speciell auf ein Amid oder eine amidartige Verbindung der Oxalsäure bezieht, versucht.

Da wir weder ein Chlorür, noch ein Anhydrid der Oxalsäure kennen, so konnte ein derärtiger Körper nur durch trockene Destillation des oxalsauren Hydroxylamins oder durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxaläther gebildet werden. Die erste Methode erwies sich als nicht anwendbar, indem das oxalsaure

1) Zeitschrift für Chemie. N. F. 1, 551.

Hydroxylamin, wie die andern Hydroxylaminsalze, bei einer wenig über 100° liegenden Temperatur vollständig zerstört wird. Die durch das Studium der Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxaläther erhaltenen Resultate sind in den nachstehenden Blättern beschrieben, welche ich einer hohen philosophischen Facultät als Inauguraldissertation vorzulegen die Ehre habe. Die Untersuchung ist ausgeführt im Laboratorium meines Vetters W. Lossen in Heidelberg. Ich ergreife hiermit die Gelegenheit, demselben meinen Dank für seine mir bei der Ausführung dieser Arbeit gewährte Unterstützung auszudrücken.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxaläther.

Die bei den nachstehenden Versuchen benutzte Hydroxylaminlösung wurde auf folgende Weise erhalten: Man verwandelt das salzsaure Hydroxylamin in schwefelsaures, indem man ersteres mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure zersetzt und auf dem Wasserbade die freigewordene Salzsäure zum grössten Theil verjagt. Den Rückstand löst man in wenig Wasser und fällt das schwefelsaure Salz durch Alkohol. Durch noch einmaliges Umkrystallisiren befreit man dasselbe vollständig von noch etwa beigemengter Salzsäure. Das schwefelsaure Hydroxylamin zersetzt man durch kohlensaures Natrium, in möglichst wenig Wasser gelöst, fällt sodann das gebildete schwefelsaure Natrium mit Alkohol. Das Filtrat enthält freies Hydroxylamin, welches sich nicht mit Kohlensäure verbindet; letztere entweicht beim Vermischen der beiden Salzlösungen. Dies Verfahren hat jedoch den Nachtheil, dass man zu grosse Mengen von Flüssigkeiten erhält, da das schwefelsaure Natrium durch wenig Alkohol nicht vollständig entfernt wird. Ich habe daher, ehe ich durch Alkohol die Fällung vornahm, der Lösung noch wasserfreies schwefelsaures Natrium zugesetzt, wodurch ein grosser Theil Wasser durch das Auskrystallisiren von Glaubersalz entfernt wird; das dann noch in Lösung sich befindende schwefelsaure Natrium wird durch möglichst wenig Alkohol gefällt.

Wird die so erhaltene alkoholische Lösung von Hydroxylamin zum Sieden erhitzt, sodann mit Oxaläther versetzt und noch etwa eine Minute lang im Kochen erhalten, so scheidet die in der Hitze klar bleibende Flüssigkeit beim Erkalten eine reichliche Quantität sehr lockerer krystallinischer Blättchen aus. Dieselben wurden, einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt, einer Analyse (siehe unten bei Hydroxylaminsalz) unterworfen. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C^2H^7N^3O^5$ [1]).

Das bei der Einwirkung von Ammoniak auf Oxaläther entstehende Oxamid bildet sich nach der Gleichung

$$\underset{\text{Oxaläther}}{C^6H^{10}O^4} + 2NH^3 = \underset{\text{Oxamid}}{C^2H^4N^2O^2} + 2\underset{\text{Alkohol}}{C^2H^6O}$$

Verliefe die Einwirkung des Hydroxylamins auf Oxaläther analog der Einwirkung des Ammoniaks, so müsste ein Körper von der Zusammensetzung $C^2H^4N^2O^4$, ein Di-hydroxyl-Oxamid entstehen.

$$\underset{\text{Oxaläther}}{C^6H^{10}O^4} + 2NH^3O = \underset{\text{Di-hydroxyl-oxamid}}{C^2H^4N^2O^4} + 2\underset{\text{Alkohol}}{C^2H^6O}$$

Die Formel des erhaltenen Körpers $C^2H^7N^3O^5$ steht zu der Formel eines Di-hydroxyl-oxamids in sehr einfacher Beziehung; sie setzt sich nämlich zusammen aus der Formel dieses Körpers und der des Hydroxylamids

$$C^2H^7N^3O^5 = C^2H^4N^2O^4 + NH^3O.$$

Die wässerige Lösung der oben erwähnten Krystalle wird gefällt durch die meisten Salzlösungen, so z. B. durch Baryum-, Kalk-, Zink-, Silber-, Kupfer- und Quecksilbersalze. Alle diese Niederschläge sind in verdünnten Säuren wieder löslich. Dies Verhalten brachte

---

1) C = 12. O = 16.

mich auf die Vermuthung, die Verbindung $C^2H^7N^3O^5$ möge eine salzartige sein. War dies richtig, so musste sich die darin enthaltene Säure durch eine stärkere Mineralsäure abscheiden lassen. Der Versuch bestätigte vollkommen diese Vermuthung. Die Verbindung $C^2H^7N^3O^5$ zerfällt durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure in salzsaures Hydroxylamin und in eine Verbindung $C^2H^4N^2O^4$. Letztere ist indessen nicht, wie das Oxamid, ein indifferenter Körper, sondern eine wohl charakterisirte Säure. Ich schlage desshalb vor, sie einstweilen mit dem Namen Oxalo-hydroxamsäure zu benennen. Die Verbindung $C^2H^7N^3O^5$ ist demnach oxalo-hydroxamsaures Hydroxylamin.

Ehe ich zu näherer Beschreibung der Säure und ihrer Salze übergehe, will ich bezüglich der Darstellung des Hydroxylaminsalzes noch folgendes erwähnen. Zur Bildung dieses Salzes müsste man Oxaläther und Hydroxylaminlösung in Quantitäten anwenden, welche der Gleichung

$$3NH^3O + C^4H^{10}O^4 = C^2H^7N^3O^5 + 2C^2H^6O$$

entsprechen. Nach meinen Erfahrungen scheint es jedoch vortheilhafter, die Quantität des Oxaläthers geringer zu nehmen, indem bei Anwendung der erforderlichen Quantität ein Nebenprodukt gebildet wird, auf welches ich später noch zurückkommen werde. Die Quantität des Hydroxylaminsalzes bleibt stets weit hinter der berechneten Menge zurück.

Oxalo-Hydroxamsäure.

Die Oxalohydroxamsäure wird, wie bereits bemerkt, dargestellt durch Zerlegung ihres Hydroxylaminsalzes mit verdünnter Salzsäure. Zur Reinigung wird sie aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und scheidet sich desshalb beim Erkalten heiss bereiteter Lösung krystallinisch aus. Unter dem Mikroskope erscheinen die Krystalle als wohl ausgebildete Prismen, deren Ende durch domaartige Flächen stumpf abgestumpft ist und die dem mono- oder triklinometrischen Systeme anzugehören scheinen. Die Krystalle zersetzen sich in höherer Temperatur langsam, bei 105° verpuffen sie, ähnlich abblitzendem Pulver. Zur Analyse wurden dieselben über Schwefelsäure getrocknet, im Verbrennungsrohr selbst sehr sorgfältig mit dem Kupferoxyd gemischt, da sonst durch allzu plötzliche Zersetzung heftige Gasentwicklung entsteht. Die nachstehenden Analysen beziehen sich auf Substanzen von verschiedenen Darstellungen. Aus denselben berechnet sich am einfachsten die Formel $C^2H^4N^2O^4$. Die Analysen ergaben folgende Resultate.

I. 0,2124 angewandte Substanz gab: 0,1599 Kohlensäure und 0,0742 Wasser

0,4923 Substanz gab 102 CC. Stickgas, feucht gemessen bei 16° und 749 mm.

II. 0,3567 grms. gaben 0,2646 Kohlensäure und 0,1137 Wasser.

III. 0,4249 gaben 0,3055 Kohlensäure und 0,1353 Wasser.

0,2618 gaben 54 CC. Stickgas, feucht gemessen bei 23° und 760 mm.

IV. 0,3684 gaben 0,2719 Kohlensäure und 0,107 Wasser.

$C^2H^4N^2O^4$ verlangt:

	Berechnet.			Gefunden			
				I.	II.	III.	IV.
2 C	— 24	— 20	—	20,5	20,0	19,6	20,14
4 H	— 4	— 3,33	—	3,8	3,53	3,54	3,22
2 N	— 28	— 23,33	—	23,78	—	23,27	—
4 O	— 64	— 53,34	—	—	—	—	—
	120	100,00					

Wird die Säure mit Wasser gekocht, so zersetzt sich dieselbe nicht; mit Kalilauge längere Zeit im Sieden gehalten bildet sich Oxalsäure, ebenso entsteht mit Chlorwasserstoffsäure Oxalsäure und salzsaures Hydroxylamin. Salpetersäure zersetzt die Säure sofort unter Bildung von Gasen, unter welchen ich Kohlensäure mit Bestimmtheit nachgewiesen habe. Mit Salpetersäure verdampft entsteht Oxalsäure.

Salze.

Die Salze der Oxalohydroxamsäure sind, soweit ich dieselben bis jetzt untersucht habe, in Wasser sämmtlich schwer löslich oder ganz unlöslich, selbst das Kalium-, Natrium- und Hydroxylaminsalz bedürfen einer sehr grossen Quantität heissen Wassers zur Auflösung, können jedoch aus demselben umkrystallisirt werden. Die Salze mit den Metallen der alkalischen Erden und den Schwermetallen dagegen sind selbst in kochendem Wasser so gut wie unlöslich. Frisch gefällt sind dieselben in Essigsäure und stärkeren Mineralsäuren löslich. Setzt man indessen eine Lösung der Oxalohydroxamsäure zu einer Lösung von neutralem essigsaurem Baryum, so schlägt sich allmälich oxalohydroxamsaures Baryum nieder. Mit Ausnahme des Hydroxylaminssalzes können die Salze bei 110° unverändert getrocknet werden. Bei circa 130 bis 140° zersetzen sich die Salze mit feuerbeständigen Basen plötzlich unter lautem Knall und lebhafter Explosion. Diejenigen, deren kohlensaures Salz Glühhitze verträgt, hinterlassen kohlensaures Salz.

Die Salze leiten sich von der Säure in der Weise ab, dass in einem Molekül der Säure entweder ein oder zwei Wasserstoffatome durch Metall vertreten sind. Nur das Baryumsalz macht hiervon eine Ausnahme. Auf die Zusammensetzung desselben, sowie auf die Frage

nach der Basicität der Oxalohydroxamsäure will ich nach Beschreibung der einzelnen Salze kurz zurückkommen.

Hydroxylaminsalz.

$C^2H^3(NH^4O)N^2O^4$.

Das Hydroxylaminsalz entsteht direct bei der Einwirkung des Oxaläthers auf Hydroxylamin, wie bereits oben erwähnt wurde. In Wasser und in Alkohol ist dasselbe schwer löslich, jedoch nicht in so hohem Grade, als die übrigen Salze. Aus Wasser umkrystallisirt, erscheint es unter dem Mikroskope in wohl ausgebildeten Krystallen; die einfachsten Formen desselben sind dünne rhomboëdrische Blättchen, deren spitze Winkel oft in der Art abgestumpft sind, dass Formen herauskommen, die in ihren Winkeln mit einem regelmässigen Sechseck übereinstimmen. Das Salz hat die Eigenschaft, die Haut sowohl als das Papier röthlich zu färben; mit Säuren übergossen verschwindet jedoch die Farbe sofort. Es ist leicht zersetzbar, lässt sich nur über Schwefelsäure trocknen. Schon unter 100° vermindert es, unter langsamer Zersetzung, fortwährend sein Gewicht; bei 105° verpufft es ähnlich wie die Säure. Die Analysen beziehen sich auf das über Schwefelsäure getrocknete Salz.

I. 0,4363 grs. Substanz gaben 0,2608 Kohlensäure und 0,1846 Wasser.

0,3807 gaben 95 CC. Stickgas feucht gemessen bei 23,5° und 753 mm.

II. 0,2478 gaben 0,1484 Kohlensäure und 0,1028 Wasser.

Die Formel $C^2H^3(NH^4O)N^2O^4$ verlangt:

	Berechnet		Gefunden	
			I	II
2C	— 24 —	15,68	16,30	16,37
7H	— 7 —	4,57	4,70	4,60
3N	— 42 —	27,46	27,82	—
5O	— 80 —	52,29	—	—
	153	100,00		

Kaliumsalz.

$C^2H^3KN^2O^4$.

Bringt man eine concentrirte wässerige Lösung der reinen Säure mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium zusammen, so entwickelt sich Kohlensäure und das gebildete Kaliumsalz scheidet sich sofort ab. Das aus heissem Wasser, in welchem es nur sehr schwer löslich ist, umkrystallisirte Salz, erschien unter dem Mikroskop in sehr kleinen warzenförmigen Krystallagregaten. Das Salz explodirt bei 135°. Das zur Analyse verwendete wurde bei 110° getrocknet. Dasselbe wurde in Salpetersäure gelöst, mit Schwefelsäure versetzt, abgedampft und das schwefelsaure Kalium geglüht. 0,3313 angewandte Substanz gaben 0,1793 schwefelsaures Kalium, entsprechend 24,3% K. Für die Formel $C^2H^3KN^2O^4$ berechnet sich 24,7%.

Natriumsalz.

$C^2H^3NaN^2O^4$.

Das Natriumsalz wurde in ähnlicher Weise, wie das Kaliumsalz, dargestellt und analysirt. Bei einem Versuche, den Natriumgehalt durch directes Uebergiessen des Salzes mit concentrirter Schwefelsäure zu bestimmen, erfolgte eine sehr heftige Explosion, sobald die ersten Tropfen Schwefelsäure mit dem Salz in Berührung kamen. Ebensowenig gelang es, den Natriumgehalt durch Abdampfen mit verdünnter Schwefelsäure zu bestimmen, indem dabei die Oxalohydroxamsäure einfach abgeschieden wurde und sich unter Verpuffung zersetzte, nachdem das Ganze zur Trockne verdampft war. Das Salz krystallisirt aus kochendem Wasser in mikroskopischen Täfelchen. Zur Analyse wurde es bei 110° getrocknet.

I. 0,6901 Substanz gaben 0,3374 schwefelsaures Natrium.

II. 0,4556 gaben 0,2306 schwefelsaures Natrium.

III. 0,6602 gaben 0,3326 schwefelsaures Natrium.

Die Formel $C^2H^3NaN^2O^4$ verlangt:

Berechnet	Gefunden		
	I.	II.	III.
Na 16,19	15,89	16,39	16,31.

Es ist bemerkenswerth, dass, obwohl bei der Darstellung des Kalium- und Natriumsalzes kohlensaures Kalium und Natrium im Ueberschuss angewendet wurden, doch nur Salze erhalten werden konnten, in wel-

chen ein Wasserstoffatom der Oxalohydroxamsäure durch Metall ersetzt ist.

Calciumsalz.

$C^2H^2CaN^2O^4$.

(Ca = 40.)

Zur Darstellung desselben wurde eine kalt gesättigte Lösung der Säure zu einer verdünnten Chlorcalciumlösung gesetzt, und dann allmälich Ammoniak hinzugefügt, jedoch nur soviel, dass die Lösung noch schwach sauer reagirte. Der Anfangs sehr voluminöse Niederschlag schwindet bei einigem Stehen sehr und erscheint dann unter dem Mikroskop als undeutlich, körnig krystallinisches Pulver. Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes geschah wie beim Kalium- und Natriumsalz. 0,1792 gaben 0,1556 schwefelsaures Calcium, entsprechend 25,53% Ca. Die Formel $C^2H^2CaN^2O^4$ verlangt 25,32%.

Zinksalz.

$C^2H^2ZnN^2O^4$.

(Zn = 65.)

Die Darstellung geschah analog der Darstellung des Calciumsalzes, welchem letzteren das Zinksalz auch in seinem Aussehen glich. Zur Analyse wurde das bei 110° getrocknete Salz mit Salpetersäure eingedampft und der geglühte Rückstand als Zinkoxyd gewogen.

0,2563 gaben 0,1125 Zinkoxyd entsprechend 35,22 Zn. Die Formel $C^2H^2ZnN^2O^4$ verlangt 35,52%.

Ein Nickelsalz, welches wie das Zinksalz dargestellt wurde, bildete einen äusserst voluminösen schleimigen Niederschlag, der sich kaum filtriren liess und auf dem Filter zu einer der getrockneten Thonerde ähnlichen gummiartigen Masse zusammenschrumpfte, welche — wenigstens bei der geringen Quantität, mit welcher ich arbeiten konnte — in keinem zur Analyse tauglichen Zustand erhalten wurde. Aehnlich verhielt sich das Cobaltsalz. Unlöslich sind ferner das Strontium-, Blei-, Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalz; die drei letzten werden entweder sofort oder nach kurzer Zeit reducirt. Es theilt demnach die Oxalohydroxamsäure die Eigenschaft, leicht reducirbare Metalloxyde zu reduciren, mit dem Hydroxylamin und manchen Abkömmlingen des Hydroxylamins. Untersucht habe ich noch das

Baryumsalz

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist weder der Zusammensetzung des Kalium- und Natriumsalzes, noch der des Calcium- und Zinksalzes entsprechend. Ich habe das Salz auf verschiedene Weise dargestellt: durch Fällung des Hydroxylaminsalzes mit Chlorbaryum, durch Zusatz von Oxalohydroxamsäure zu essigsaurem Baryum, und endlich durch Zusatz von Barytwasser zu einer kalt gesättigten Lösung der freien Säure, wobei die Reaction

schwach sauer erhalten wurde. Das Salz ist in Wasser fast ganz unlöslich, selbst in kochendem Wasser. Es erscheint als krystallinisches Pulver; besser ausgebildete Krystalle erschienen unter dem Mikroskop als platte linsenförmige Scheibchen, häufig kreuzweise durcheinander gewachsen, oder aber rosettenartig übereinander geschichtet; die letzte Form hat einige Aehnlichkeit mit dem unter dem Namen der Eisenrosen bekannten Vorkommen des Eisenglanzes.

Nachstehende Baryumbestimmungen wurden ausgeführt durch Auflösen des Salzes in Salpetersäure, Abdampfen mit Schwefelsäure und Glühen.

I. 0,4429 angewandte Substanz gaben 0,3219 schwefelsaures Baryum.

II. 0,3072 gaben 0,2214 schwefelsaures Baryum.

III. 0,4352 „ 0,3140 „ „

IV. 0,5959 „ 0,4356 „ „

I. Ist Baryumsalz, dargestellt aus Hydroxylaminsalz und Chlorbaryum.

II. Dargestellt durch Sättigen der Säure mit Barytwasser.

III. Dargestellt durch Zusatz der freien Säure zu essigsaurem Baryum.

IV. Ist eine Portion des Salzes III, die vorher mit einer sehr bedeutenden Quantität heissen Wassers ausgekocht worden war.

Daraus rechnet sich folgender Gehalt an Baryum:

I.	II.	III.	IV.
42,64.	42,83.	42,42.	42,98.

Es ergibt sich daraus, dass der Baryumgehalt ein sehr constanter bleibt bei sehr wechselnder Darstellungsweise des Salzes. Der gefundene Gehalt stimmt weder zu einer Formel, die der Formel des Calciumsalzes entspräche:

$C^2H^2BaN^2O^4$ verlangt 52,94% Ba. (Ba = 137)

noch mit einer dem Kaliumsalze entsprechenden Formel:

$(C^2H^3N^2O^4)^2$ Ba, verlangt 36,53%.

Wenn man die Formel der Oxalohydroxamsäure verdreifacht, so wird dieselbe zu $C^6H^{12}N^6O^{12}$. Werden von den zwölf Wasserstoffatomen dieser Formel vier Atome durch 2 Atome Baryum ersetzt, so erhält man die Formel eines Baryumsalzes $C^6H^8Ba^2N^6O^{12}$. Diese Formel verlangt 43,49% Ba, eine Zahl, welche den oben gefundenen wenigstens ziemlich nahe kommt. Ich habe es versucht, die Möglichkeit einer solchen Zusammensetzung durch die Bestimmung einiger der übrigen Bestandtheile zu stützen. Die Schwierigkeiten, die sich der Ausführung dieser Versuche entgegenstellten, liessen mich zu keinem vollständig entscheidenden Resultate kommen. Dieselben haben indessen mit Bestimmtheit dargethan, dass das fragliche Baryumsalz nicht etwa noch Krystallwasser enthaltendes Salz ist, was nach der der blosen Baryumbestimmung möglich erscheinen könnte.

Zunächst ist es mir nicht gelungen, den Kohlenstoffgehalt nach der gewöhnlich gebräuchlichen Methode der Elementaranalyse zu bestimmen, weder durch Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome, noch mit chromsaurem Blei. Das Salz explodirt ungefähr bei 134° mit der grössten Heftigkeit, es war daher an eine Verbrennung im Platinschiffchen und nachherige Bestimmung der in dem rückständigen kohlensauren Baryum enthaltener Kohlensäure nicht zu denken. Das Salz wurde bei der Verbrennung sorgfältig mit Kupferoxyd oder chromsaurem Blei gemengt, aber auch so wurden für den Kohlenstoff keineswegs übereinstimmende Werthe erhalten; dieselben schwankten zwischen 8,86% und 9,74%, was aber, wie sich aus Nachstehendem ergibt, bei weitem nicht dem ganzen Kohlenstoffgehalt entspricht.

Ausgehend von der Beobachtung, dass beim Abdampfen der freien Säure mit Salpetersäure Oxalsäure gebildet wird, versuchte ich es, den Kohlenstoffgehalt des Baryumsalzes in der Weise zu bestimmen, dass das Salz in Salpetersäure gelöst und damit kurze Zeit erwärmt, sodann aus der Lösung das Baryum mit Schwefelsäure gefällt wurde; die im Filtrate enthaltene Oxalsäure wurde durch Fällung mit Chlorcalcium, heftiges Glühen des oxalsauren Kalkes und Wägung des gebildeten Aetzkalks bestimmt. 0,2828 gaben 0,0445 CaO daraus berechnet sich, dass 6,74% Kohlenstoff der angewandten Säure durch Behandlung mit Salpetersäure in Oxalsäure übergeführt wurden. Die Quantität bleibt sowohl weit hinter der von der Formel verlangten, als auch hinter dem durch die Elementaranalyse gefundenen Werthe zurück. Ich wurde dadurch zuerst aufmerksam gemacht darauf, dass bei der Zersetzung der Oxalohydroxamsäure durch Salpetersäure ein Theil des Kohlen-

stoffes unter den gasförmigen Produkten entweichen könne. Ein zweiter Versuch wurde desshalb in der Weise angestellt, dass die bei der Zersetzung des Baryumsalzes durch Salpetersäure entstehenden gasförmigen Producte durch ein mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale gefülltes glühendes Rohr geleitet wurden, sodann wie bei der gewöhnlichen Elementaranalyse zuerst in ein Chlorcalciumrohr und dann in einen gewogenen Kaliapparat eintraten. Aus der Gewichtszunahme des letzteren wurde die Quantität des mit den gasförmigen Producten entweichenden Kohlenstoffs berechnet. Die durch die Zersetzung mit Salpetersäure gebildete Oxalsäure wurde wie beim ersten Versuche bestimmt. Selbstverständlich wurde das nach der Zersetzung etwa noch in dem Zersetzungsgefäss enthaltene Gas durch Einleiten eines Luftstromes vollständig verdrängt.

0,2263 gaben 0,0348 Kohlensäure im Kaliapparat, entsprechend 4,19% Kohlenstoff. Durch Fällung der gebildeten Oxalsäure und Glühen des oxalsauren Kalks wurden erhalten 0,0361 CaO, woraus sich 6,84% Kohlenstoff in Form von Oxalsäure berechnen. Addirt man nun diese beiden Zahlen zueinander, so erhält man 11,03% Kohlenstoff. Die oben angeführte Formel $C^6H^8Ba^2N^6O^{12}$ verlangt 11,43%. Ich muss indessen bemerken, dass der Baryumgehalt dieses Salzes im Mittel von zwei Bestimmungen zu 45% als ein wenig zu hoch gefunden wurde, daher mag es sich erklären, dass der Kohlenstoffgehalt etwas zu niedrig ausgefallen ist. Ausserdem habe ich noch eine Bestimmung des Wasserstoffs nach Art der Elementaranalyse gemacht, dabei ergab 0,207 angewandte Substanz 0,0228 Wasser, entsprechend 1,22% Wasserstoff, und eine Stickstoffbestimmung, bei

welcher 0,4436 Substanz ergaben 48 CC. Stickgas, feucht gemessen bei 13° und 748mm., entsprechend 12,59%. Obige Formel verlangt 1,27% Wasserstoff und 13,33% Stickstoff. Die beiden letzten Bestimmungen beweisen mit Sicherheit, dass das entsprechende Baryumsalz nicht etwa ein Crystallwasser enthaltendes Salz ist.

Ich habe in Vorstehendem diejenigen Versuche beschrieben, nach welchen es mir möglich erscheint, dass die Formel der Oxalohydroxamsäure $C^2H^4N^2O^4$ zu verdreifachen ist. Ich habe indessen die Untersuchung dieses einzigen Salzes nicht für hinreichend entscheidend gehalten, um diese complicirtere Formel an die Stelle der einfacheren zu setzen, welche sich aus den zuerst beschriebenen Salzen ableitet. Wollte man die Formel $C^6H^{12}N^6O^{12}$ annehmen, so würden sich die Salze, mit Einschluss des Baryumsalzes, in der Weise von der Säure ableiten, dass entweder drei oder vier oder sechs Atome Wasserstoff durch Metalle vertreten sind, z. B.

$C^6H^9K^3N^6O^{12}$.
$C^6H^8Ba^2N^6O^{12}$.
$C^6H^6Ca^3N^6O^{12}$.

Lässt man dagegen das Baryumsalz unberücksichtigt und nimmt die aus den übrigen Salzen sich ergebende einfachere Formel an, so kann man die Säure als zweibasische Säure betrachten. Das Kalium-, Natrium- und Hydroxylaminsalz erscheinen dann als saure, das Zink- und Calciumsalz als neutrale Salze.

Bei Annahme dieser einfacheren Formel kann man die Oxalohydroxamsäure betrachten als eine Verbindung,

die dem Oxamid vollständig entspricht, als Dihydroxyloxamid, d. h. zwei Moleküle Ammoniak, in welchen zwei Wasserstoffatome durch das zweiwerthige Radical C^2O^2 und zwei weitere Wasserstoffatome durch je ein Hydroxylradical vertreten sind oder, um mich einer häufig gebrauchten Schreibweise zu bedienen:

$$N^2\begin{cases} C^2O^2 \\ (OH)^2 \\ H^2 \end{cases} = \quad N\begin{cases} H \\ OH \\ C^2O^2 \end{cases}$$

$$N\begin{cases} OH \\ H \end{cases}$$

Es würden dann wohl die beiden im Hydroxyl enthaltenen Wasserstoffatome diejenigen sein, welche durch Metalle vertretbar wären.

Dass aber auch eine andere, als diese einfachste Auffassungsweise, eventuell die Formel $C^6H^{12}N^6O^{12}$ zulässig erscheint, scheint mir besonders noch aus folgenden Punkten hervorzugehen:

1) Wenn die Säure, wie es die einfache Formel erheischt, geradezu als zweibasische Säure zu betrachten ist, so ist es auffallend, dass selbst bei Anwendung von überschüssigem kohlensauren Kalium oder Natrium nur ein saures Kalium- oder Natriumsalz erhalten werden konnte.

2) Wenn die Constitution der Säure so einfach ist, wie dieselbe nach den oben genannten typischen Formeln erscheint, so dürfte man wohl erwarten, dass

durch Behandlung mit Salpetersäure die ganze Quantität des Kohlenstoffs wieder in Oxalsäure übergeführt würde, und nicht nur ein Theil desselben, und zwar ein ganz bestimmter und nicht wechselnder Theil, wie aus den oben angeführten sehr genau untereinander übereinstimmenden Bestimmungen hervorgeht.

3) Kann ich endlich zur Stütze dieser Anschauung noch eine für die Beurtheilung dieses Gegenstandes sehr wichtige Beobachtung anführen, nämlich die, dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxaläther, ausser der Oxalohydroxamsäure, noch eine zweite Substanz gebildet wird, die nach einer davon gemachten Analyse die nämliche Zusammensetzung besitzt, wie die Oxalohydroxamsäure, in ihren Eigenschaften aber von derselben sehr verschieden ist. Sie besitzt ebenfalls sauren Charakter. Es scheint indessen nicht, dass bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxaläther ein Hydroxylaminsalz derselben gebildet werde, sondern ein Körper von der Zusammensetzung $C^2H^4N^2O^4$ scheidet sich als solcher ab. Er ist weit leichter löslich, als die Oxalohydroxamsäure und deren Hydroxylaminsalz, bleibt daher meistens in der Mutterlauge. Zuweilen scheint indessen sich dieser Körper vorzugsweise zu bilden, zumal dann, wenn ein Ueberschuss von Oxaläther angewendet wird. Es ist leicht ersichtlich, dass nur zur Bildung eines Körpers $C^2H^4N^2O^4$ verhältnissmässig weniger Hydroxylamin erforderlich ist, als zur Bildung des oxalohydroxamsauren Hydroxylamins $C^2H^7N^3O^5$.

Namentlich in Hinsicht auf diesen letzten Körper scheint es mir, dass eine weitere experimentelle Prüfung der Thatsachen einen weit förderlichen Aufschluss

über die Natur der Oxalohydroxamsäure geben wird, als verfrühte theoretische Speculationen. Es ist meine Absicht, die Untersuchung dieser Körper weiter fortzusetzen.